

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 平1-201333

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月14日  
C 08 G 67/02 NRA 6944-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリケトン重合体の製造方法  
⑯ 特 願 昭63-300422  
⑰ 出 願 昭63(1988)11月28日  
優先権主張 ⑱ 1987年11月30日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8702862  
⑳ 発 明 者 ヨハネス・アドリアヌ オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハ  
ス・マリア・ファン・ アイスウエヒ・3  
ブルークホーフエン  
㉑ 発 明 者 リチャード・ルイン・ オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハ  
ワイフ アイスウエヒ・3  
㉒ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・フ  
ヨナル・リサーチ・マ アン・ビュランドトラーン・30  
ートスハツペイ・ベ  
ー・ヴェー  
㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリケトン重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) パラジウム化合物と、  
(b) 6未満の pKa を有する酸の陰イオンと、  
(c) 一般式  $R^1 - R^2 - P - R - P - R^3 - R^4$  [式  
中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は同一も  
しくは異なる極性置換されたアリール基を  
示し、かつRは架橋内に3個の原子を有し、  
その少なくとも2個が炭素原子である二個  
の有機架橋基を示す]の炭二重配位子と  
に基づき触媒組成物を使用して、一酸化炭素と  
1種もしくはそれ以上の $\alpha$ -オレフィンとの混  
合物を1~4のオレフィン/一酸化炭素分圧比  
にて重合させるポリケトン重合体の製造方法に  
おいて、アリール基  $R^1$  ~  $R^4$  のそれぞれが各

アリール基に結合した炭原子に対し、オルトの  
位置に少なくとも1個の極性置換基を有し、か  
つ重合を1~4のオレフィン/一酸化炭素分圧  
比にて行なうことを特徴とするポリケトン重合  
体にて行なうことを特徴とするポリケトン重合  
体の製造方法(ただし、EP-246674の要旨と  
なる部分は除く)。

- (2) 30~100 バールの全圧力にて行なうことを特  
徴とする請求項1記載の方法。  
(3) 1.5 ~ 3.5 のオレフィン/一酸化炭素分圧比  
にて行なうことを特徴とする請求項1または2  
記載の方法。  
(4) 触媒組成物が、成分(c)として基  $R^1$ 、  
 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が極性置換されたフェニ  
ル基を示すようなビスホスフィンを含有するこ  
とを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に  
記載の方法。

(5) 触媒組成物が、成分 (b) として基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  が同一であるようなビスホスフィンを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

(6) 触媒組成物が、成分 (c) として極性基がたとえばメトキシ基のようなアルコキシ基であるビスホスフィンを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

(7) 触媒組成物が成分 (c) として1,3-ビス〔ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ〕プロパンを含むことを特徴とする請求項4、5または6記載の方法。

(8) 成分 (c) をパラジウム1グラム原子当り0.5～5モルの量にて触媒組成物中に存在させることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

(9) (a) パラジウム化合物と、

#### 〔従来の技術〕

本出願人によるヨーロッパ特許出願第246874号から、一酸化炭素とエチンとの混合物を75～250バールの全圧力下かつ0.75～3のエチン/一酸化炭素分圧比にて重合させ、その際

(a) パラジウム化合物と、

(b) ハロゲン化物を除く2未満の pKa を有する酸の陰イオンと、

(c) 一般式  $R^1 R^2 - M - R - M - R^3 R^4$  [式中Mは炭、酸素もしくはアンチモンを示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は極性基で置換されてもされなくてもよいヒドロカルビル基を示し、かつRは架橋内に少なくとも2個の炭素原子を有する二価の有機架橋基を示す]の二座配位子と

に基づく触媒組成物を用いる重合体の製造方法が知られている。

(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2,4,5-トリクロロベンゼンスルホン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、メタンジスルホン酸およびスルホ酢酸よりなる群から選択される酸の陰イオンと、

(c) 請求項1の(c)に記載した二座配位子と

に基づくことを特徴とする新規な触媒組成物。

(10) 成分 (a) が酢酸パラジウムであり、かつ成分 (c) が1,3-ビス〔ビス(2-メトキシフェニル)-ホスフィノ〕プロパンであることを特徴とする請求項9記載の触媒組成物。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、一酸化炭素と1種もしくはそれ以上のオレフィン系不飽和炭化水素との、ポリケトンとしても知られた重合体の製造方法に関する。

適する二座配位子の例は1,3-ビス(ジ-4-トリホスフィノ)プロパンおよび1,3-ビス(ビス-(4-メトキシフェニルホスフィノ))プロパンである。特に適するものは1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンおよび2-メチル-2-(ジフェニルホスフィノメチル)-1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンである。

Mが炭であり、基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  がフェニル基または置換フェニル基であり、かつ二個の有機架橋基Rが架橋内に3個の炭素原子を有するような成分 (c) が好適である。

上記の重合体製造においては、反応速度および生成される重合体の分子量の両者が重要である。一方では重合体製造に際し達成される反応速度をできるだけ高くすることが望ましく、他方では重合体はその分子量がより高い方がその最終的用途に関しより高い価値を有する。反応速度および分

分子量の両者は重合の際に用いられる温度によって影響を受ける。残念ながら、温度が反応速度と分子量とに及ぼす作用は、他の反応条件が同様であるとすれば、反応温度の上昇は反応速度を増大させるが得られる重合体の分子量を低下させるといふ点で互いに相反する。実際の実施においては、得られる重合体とその所期用途に対し充分高い分子量を有するような温度で重合を行ない、この温度に適合した反応速度を許容する傾向がある。

本発明者はさらに、特定の置換フェニルホスフィン基を有する二座配位子を選択しかつ全圧力とオレフィン／一酸化炭素分圧比とを変化させることにより反応速度および／または製造される重合体の分子量に影響を与えうるかどうかを調べるべく、上記触媒組成物を用いて重合の実施につき検討した。全圧力については、より高い圧力を選択する程、得られる反応速度および分子量も高くな

条件下ではオレフィン／一酸化炭素分圧比が得られる重合体の分子量に対し大きい影響を有することが見られ、すなわち重合を0.75～3バールの範囲におけるオレフィン／一酸化炭素分圧比で行なうと、同じ温度および全圧力であるがこの範囲外のオレフィン／一酸化炭素分圧比で製造した重合体と比較して、重合体は相当に高い分子量を有する。

驚くことに今回、2つの尺度(すなわち特殊かつ新規な種類の配位子の選択および1～4のオレフィン／一酸化炭素比の選択)を同時に適用すれば、ヨーロッパ特許出願第246674号により課せられた限界なしに重合反応を行なうことができる一方、得られる反応速度または分子量は公知方法に比べて増大する(ただし他の全ての条件は等しく保つものとする)ことが判明した。この新規な種類の配位子はそのアリール基 $R^1 \sim R^4$ の性質を特徴とし、そのそれぞれは1個もしくはそれ以上

ることが判明した。反応速度および／または分子量に対するオレフィン／一酸化炭素分圧比の変化の影響は、主として重合の際に用いる全圧力並びに触媒組成物中に存在するビスホスフィンの種類に依存することが判明した。

重合を75バール未満の全圧力で行ないかつヨーロッパ特許出願第246674号に例示されたようなビスホスフィンを含有する触媒組成物を用いれば、オレフィン／一酸化炭素分圧比における変化は、反応速度と分子量とに何ら顕著な変化を与えないことが判明した。

一般に、オレフィン／一酸化炭素分圧比における変化は、重合を75バールよりも高い全圧力で行ないかつ前記ヨーロッパ特許出願明細書に示されたビスホスフィン配位子の1種を含有する触媒組成物を用いた場合、反応速度における顕著な変化をもたらさなかった。しかしながら、これらの条

上の極性置換基を有し、これら極性置換基はアリール基1個当たり少なくとも1個がそのアリール基と結合した炭原子に対しオルト位置を占める。

#### [発明の要点]

したがって本発明は、

- (a) パラジウム化合物と、
- (b) 6未満のpKaを有する酸の陰イオンと、
- (c) 一般式  $R^1 R^2 P-R-P R^3 R^4$  [式中、 $R^1, R^2, R^3$  および  $R^4$  は同一もしくは異なる極性置換されたアリール基を示し、かつRは架橋内に3個の原子を有し、その少なくとも2個が炭素原子である二価の有機架橋基を示す]の端二座配位子と

に基づく触媒組成物を使用して、一酸化炭素と1種もしくはそれ以上の $\alpha$ -オレフィンとの混合物を1～4のオレフィン／一酸化炭素分圧比にて重合させるポリケトン重合体の製造方法において、

アリール基  $R^1 \sim R^4$  のそれぞれが各アリール基に結合した炭原子に対し、オルトの位置に少なくとも1個の極性置換基を有し、かつ重合を1~4のオレフィン/一酸化炭素分圧比にて行なうことを特徴とするポリケトン重合体の製造方法を提供する〔ただし、ヨーロッパ特許出願第246674号の主題については権利放棄する〕。

さらに、本発明は、前記成分(c)としてビスホスフィンを含む或る種の触媒組成物を新規な組成物として提供する。

本発明による方法は、好ましくは20~150バールの全圧力、特に30~100バールの全圧力で行なわれる。経済的理由で、75バール未満の全圧力が主として用いられる。好ましくは、用いるオレフィン/一酸化炭素分圧比は1.5~3.5、特に2~3である。重合は、好ましくは40~120℃、特に50~100℃の温度で行なわれる。さらに、重合は

ルオロメタンスルホン酸およびポートルエンスルホン酸)、並びにカルボン酸(たとえばトリクロル酢酸、ジフルオロ酢酸およびトリフルオロ酢酸)である。好ましくはトリフルオロ酢酸が挙げられる。上記酸の他に次のものも触媒組成物中に成分(b)として好適に使用することができる:

2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2,4,5-トリクロルベンゼンスルホン酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、メタンジスルホン酸およびスルホ酢酸(Sulphoacetic acid)。パラジウム化合物を成分(a)とし、前記に定義したビスホスフィンを成分(c)とし、かつ5種の最後に挙げた酸の1種を成分(b)として含有する触媒組成物は新規な組成物である。好ましくは、成分(b)は触媒組成物中にパラジウム1グラム原子当り0.5~50モル、特に1~25モルの量で存在させる。成分(b)は、触媒組成物中に酸として或いは塩

重合体が不溶性もしくは実質的に不溶性となる希釈剤中に行なうのが好適である。極めて適する希釈剤は低級アルコール、特にメタノールである。本発明の方法においては、好ましくは重合させるべきオレフィン1モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子、特に $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$ グラム原子のパラジウムを含有するような量の触媒組成物を使用する。本発明の重合はバッチ式または連続式のいずれでも行なうことができる。

触媒組成物中に成分(a)として使用するパラジウム化合物は、好ましくはカルボン酸のパラジウム塩、特に酢酸パラジウムである。好ましくは、触媒組成物中に使用する成分(b)は4未満のpKaの(18℃にて水溶液中で測定)を有する酸の陰イオン、特に2未満のpKaを有する酸の陰イオンである。適する酸の例は硫酸、過塩素酸、スルホン酸(たとえばメタンスルホン酸、トリフ

として組込むことができる。使用しうる塩類は非貴金属の遷移金属塩を包含する。非貴金属の遷移金属の塩を成分(b)として使用する場合は、好ましくは銅塩が挙げられる。所望ならば、成分(a)と(b)とを単一化合物に組合せて使用することもできる。この種の化合物の例はパラジウムポートシレートである。

触媒組成物中に成分(c)として好適に使用しうる一般式 $R^1 R^2 P-R-P R^3 R^4$ のビスホスフィン類において、極性置換されたアリール基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は好ましくは極性置換されたフェニル基である。基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ に存在させうる極性基としては、特にアルコキシ基(たとえばメトキシ基)およびチオアルキル基(たとえばチオメチル基)を挙げることができる。触媒組成物中には、基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ が同一であるようなビスホスフィ

ンを用いるのが好適であり、より好ましくは基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  に存在する極性置換基がアルコキシ基（特にメトキシ基）であるようなビスホスフィン類が挙げられる。ビスホスフィンに存在する架橋基  $R$  については、好ましくは架橋内に3個の原子を有しその少なくとも2個が炭素原子であるような架橋基が挙げられる。適する架橋基  $R$  の例は  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  基、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$  基および  $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$  基である。触媒組成物中に成分(c)として極めて好適に使用しうるビスホスフィンは、

1,3-<sup>(ビス)</sup>ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、

1,3-<sup>(ビス)</sup>ビス(2,4-ジメトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン

1,3-ビス[ビス(2,6-ジメトキシフェニル)

しくは最高10個の炭素原子を1分子当りに含有する。適する $\alpha$ -オレフィンの例はエテン、プロペン、ブテン-1、ヘキセン-1およびオクテン-1である。本発明の方法は、一酸化炭素とエテンとの共重合体の製造、並びに一酸化炭素とエテンおよび他の $\alpha$ -オレフィン（特にプロペン）との三元重合体の製造に使用するのに特に重要である。

一般に、本発明により製造される重合体は、その分子量がより高いため、それに応じてより高い固有粘度を示す。本発明により製造される重合体の固有粘度を測定するには、先ず最初に重合体を  $m$ -クレゾール中に4種の異なる濃度で60℃にて溶解させることにより4種の溶液を作成する。これら溶液のそれぞれにつき、60℃における  $m$ -クレゾールと対比した60℃における粘度を粘度計で測定する。 $T_0$  が  $m$ -クレゾールの流出時間を示しかつ  $T_p$  が重合体溶液の流出時間を示すとす

ホスフィノ]プロパン、および

1,3-ビス[ビス(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンである。

本発明の方法においては、特に好ましくは成分(c)として1,3-ビス[ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンを含有する触媒組成物の使用が挙げられる。好ましくは、ビスホスフィンは触媒組成物中にパラジウム1グラム原子当り0.5~2モル、特に0.75~1.5モルの量で使用される。

触媒組成物の活性を高めるため、1,4-キノンを成分(d)として混入することもできる。この目的には1,4-ベンゾキノロンおよび1,4-ナフトキノロンが極めて適すると判明した。好ましくは、使用する1,4-キノンの量はパラジウム1グラム原子当り5~5000モル、特に10~1000モルである。

本発明の方法に使用する $\alpha$ -オレフィンには好ま

れば、相対粘度( $\eta_{rel}$ )は式:

$$\eta_{rel} = T_0 / T_p$$

から得られる。この $\eta_{rel}$ から式:

$$\eta_{inh} = 1/n \eta_{rel} / c$$

[式中、 $c$ は溶液100 ml当りの重合体の濃度( $g$ )を示す]

にしたがって固有粘度( $\eta_{inh}$ )を計算することができる。4種の重合体溶液のそれぞれにつき測定された $\eta_{inh}$ を対応の濃度( $c$ )に対しグラフ上にプロットしかつ次いで $c=0$ に外挿することにより、固有粘度 $[\eta]$ ( $dl/g$ )が判る。「固有粘度」の代りに本明細書においては

International Union of Pure and Applied Chemistryにより推奨された用語、すなわち「極限粘度数」(Limiting Viscosity Number L V N)を使用する。

## 〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1

一酸化炭素／エテン共重合体を次のように製造した。容積 300 ml を有する機械撹拌されているオートクレープに、150 ml のメタノールを充填した。オートクレープの内容物を 85℃ とし、エテンと一酸化炭素をエテン分圧が 28.5 バールとなりかつ一酸化炭素分圧が 11.5 バールとなるような量で導入した。次いで

4.5 ml のメタノールと、

1.5 ml のトルエンと、

0.01 ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.2 ミリモルのトリフルオロ酢酸と、

0.012 ミリモルの 1,3 -ビス〔ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ〕アロパンと

からなる触媒溶液をオートクレープ中へ導入した。

実施例 3

一酸化炭素／エテン共重合体を実施例 1 の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

(a) 反応温度は 85℃ でなく 70℃ とし、かつ

(b) エテン分圧が 57 バールとなりかつ一酸化炭素分圧が 23 バールとなるような量のエテンと一酸化炭素とをオートクレープ中に圧入した。

収量は共重合体 15.3 g であった。重合速度は共重合体 8.1 kg / パラジウム 1 g . hr. であった。共重合体は 6.0 dJ / g の L V N を有した。

実施例 4

一酸化炭素／エテン共重合体を実施例 1 の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

(a) 反応温度は 85℃ でなく 90℃ とし、

(b) エテン分圧が 57 バールとなりかつ一酸化炭素

1 : 1 の一酸化炭素／エテン混合物を圧入することによりオートクレープ内の圧力を維持した。2 時間後、反応混合物を室温まで冷却させかつ圧力を解除することにより重合を停止させた。共重合体をろ過し、メタノールで洗浄しかつ 70℃ で乾燥した。

収量は共重合体 19.2 g であった。重合速度は共重合体 10.2 kg / パラジウム 1 g . hr. であった。この共重合体は 1.5 dJ / g の L V N を有した。

実施例 2

一酸化炭素／エテン共重合体を実施例 1 の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし反応温度は 85℃ でなく 75℃ にした。

収量は共重合体 15.7 g であった。重合速度は共重合体 8.3 kg / パラジウム 1 g . hr. であった。共重合体は 3.0 dJ / g の L V N を有した。

分圧が 23 バールとなるような量のエテンと一酸化炭素とをオートクレープ中に圧入し、さらに (c) 反応時間は 2 時間でなく 1 時間とした。

収量は共重合体 22.5 g であった。重合速度は共重合体 23.8 kg / パラジウム 1 g . hr. であった。この共重合体は 2.0 dJ / g の L V N を有した。

実施例 5

一酸化炭素／エテン／プロペン三元重合体を実施例 1 の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

(a) エテン分圧が 20 バールとなり、プロペン分圧が 13.5 バールとなりかつ一酸化炭素分圧が 22.5 バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレープ中に圧入し、さらに

(b) 反応時間は 2 時間でなく 3 時間とした。

収量は三元重合体 17.5 g であった。重合速度は

三元重合体6.2 kg/パラジウム1 g.hr.であった。  
この三元重合体は1.1dl/gのLVNを有した。

#### 実施例6

一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体を実施例1の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 反応温度は85℃でなく75℃とし、
- (b) エテン分圧が34バールとなり、プロペン分圧が23バールとなりかつ一酸化炭素分圧が23バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレープ中に圧入し、さらに
- (b) 反応時間は2時間でなく3時間とした。

収量は三元重合体15.6gであった。重合速度は三元重合体3.5 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この三元重合体は2.6dl/gのLVNを有した。

#### 実施例7

一酸化炭素/エテン共重合体を次のように製造

力を解除することにより重合を停止させた。共重合体を濾過し、メタノールで洗浄しかつ70℃で乾燥させた。

収量は共重合体10.4gであった。重合速度は共重合体3.9 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は1.7dl/gのLVNを有した。

#### 実施例8

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし触媒溶液は0.021 ミリモルの2,4,5-トリクロルベンゼンスルホン酸を0.027 ミリモルの2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸の代りに含有した。

収量は共重合体8.7 gであった。重合速度は共重合体3.2 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は1.3dl/gのLVNを有した。

#### 実施例9

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重

した。容積300 mlする機械攪拌されているオートクレープに、メタノール200 mlを充填した。オートクレープの内容物を90℃となし、エテンと一酸化炭素とをエテン分圧が39バールとなりかつ一酸化炭素分圧が16バールとなるような量で導入した。次いで

23.5mlのメタノールと、

1.5 mlのトルエンと、

0.01ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.027 ミリモルの2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸と、

0.012 ミリモルの1,3-ビス[ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと

からなる触媒溶液をオートクレープ中へ導入した。

1:1の一酸化炭素/エテン混合物を圧入することによりオートクレープ内の圧力を維持した。

2.5 時間後、反応混合物を室温まで冷却しかつ圧

合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 触媒溶液は0.027 ミリモルの2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸の代りに0.020 ミリモルのトリフルオロメタンスルホン酸を含有し、かつ

- (b) 反応時間は2.5 時間でなく3時間とした。

収量は共重合体13.8gであった。重合速度は共重合体4.2 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は1.4dl/gのLVNを有した。

#### 実施例10

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 触媒溶液は0.027 ミリモルの2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸の代りに0.02ミリモルの硫酸を含有し、かつ

(b) 反応時間は2.5時間と3時間とした。

収量は共重合体8.4 gであった。重合速度は共重合体2.8 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は1.5dl/gのしVNを有した。

#### 実施例11

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 触媒溶液は0.027 ミリモルの2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸の代りに0.06ミリモルの2,6-ジヒドロキシ安息香酸を含有し、かつ
- (b) 反応時間は2.5時間でなく1.5時間にした。

収量は共重合体4.7 gであった。重合速度は共重合体3.1 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は0.2dl/gのしVNを有した。

#### 実施例12

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重

1.5 mlのトルエンと、

0.0025ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.012 ミリモルの過塩素酸（水中に70重量%溶液として溶解）と、

0.0030ミリモルの1,3-ビス〔ビス（2-メトキシフェニル）ホスフィノ〕プロパンと

からなる触媒溶液をオートクレーブ中に導入した。

- (b) 反応時間は2.5時間でなく1.5時間とした。

収量は共重合体6.3 gであった。重合速度は共重合体15.7kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は2.1dl/gのしVNを有した。

#### 実施例14

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし23.5mlのメタノールと、1.5 mlのトルエンと、

合体と実質的に異なしたが、ただし

23.5mlのメタノールと、

1.5 mlのトルエンと、

0.0025ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.05ミリモルの過塩素酸（水中に70重量%溶液として溶解）と、

0.0030ミリモルの1,3-ビス〔ビス（2-メトキシフェニル）ホスフィノ〕プロパンと

からなる触媒溶液をオートクレーブ中に導入した。

収量は共重合体12.4 gであった。重合速度は共重合体18.5kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は2.8dl/gのしVNを有した。

#### 実施例13

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 23.5mlのメタノールと、

0.01ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.02ミリモルの過塩素酸（水中に70重量%溶液として溶解）と、

0.012 ミリモルの1,3-ビス〔ビス（2-メトキシフェニル）ホスフィノ〕プロパンと

からなる触媒溶液をオートクレーブ中に導入した。

収量は共重合体21.1 gであった。重合速度は共重合体7.9 kg/パラジウム1 g.hr.であった。この共重合体は1.3dl/gのしVNを有した。

#### 実施例15

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 23.5mlのメタノールと、

1.5 mlのトルエンと、

0.01ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.011 ミリモルのメタンジスルホン酸と、



0.012 ミリモルの1,3-ビス[ビス(2-メ  
トキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと  
からなる触媒溶液をオートクレーブ中に導入し、  
かつ

(b) 反応時間は2.5 時間でなく6 時間にした。

収量は共重合体12.6 gであつた。重合速度は共  
重合体5.4 kg/パラジウム1 g・hr.であつた。こ  
の共重合体は3.0dJ/gのL V Nを有した。

#### 実施例16

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例7の共重  
合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相  
違点を設けた：

(a) 23.5mlのメタノールと、

1.5 mlのトルエンと、

0.01ミリモルの酢酸パラジウムと、

0.027 ミリモルのジスルホ酢酸と、

0.012 ミリモルの1,3-ビス[ビス(2-メ

#### 実施例18

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例1の共重  
合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相  
違点を設けた：

(a) エテン分圧が13バールとなりかつ一酸化炭素  
分圧が27バールとなるような量のエテンと一酸  
化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、かつ

(b) 反応時間は2 時間でなく10時間とした。

収量は共重合体19.8 gであつた。重合速度は共  
重合体2.1 kg/パラジウム1 g・hr.であつた。こ  
の共重合体は1.2dJ/gのL V Nを有した。

#### 実施例19

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例1の共重  
合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相  
違点を設けた：

(a) 反応温度は85℃でなく75℃とし、

(b) エテン分圧が33.5バールとなり、かつ一酸化

トキシフェニル)ホスフィノ]プロパンと  
からなる触媒溶液をオートクレーブ中に導入し、  
かつ

(b) 反応時間は2.5 時間でなく5 時間にした。

収量は共重合体21.9 gであつた。重合速度は共  
重合体4.1 kg/パラジウム1 g・hr.であつた。こ  
の共重合体は2.1dJ/gのL V Nを有した。

#### 実施例17

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例1の共重  
合体と実質的に同様に製造したが、ただしエテン  
分圧が33.5バールとなりかつ一酸化炭素分圧が  
6.5 バールとなるような量のエテンと一酸化炭素  
とをオートクレーブ中に圧入した。

収量は共重合体13.4 gであつた。重合速度は共  
重合体7.1 kg/パラジウム1 g・hr.であつた。こ  
の共重合体は0.7dJ/gのL V Nを有した。

炭素分圧が6.5 バールとなるような量のエテン  
と一酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、  
さらに

(c) 反応時間は2 時間でなく3 時間にした。

収量は共重合体18.6 gであつた。重合速度は共  
重合体6.2 kg/パラジウム1 g・hr.であつた。こ  
の共重合体は1.5dJ/gのL V Nを有した。

#### 実施例20

一酸化炭素/エテン共重合体を実施例1の共重  
合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相  
違点を設けた：

(a) 反応温度は85℃でなく75℃とし、

(b) エテン分圧が13バールとなり、かつ一酸化炭  
素分圧が27バールとなるような量のエテンと一  
酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、さら  
に

(c) 反応時間は2 時間でなく10時間とした。

収量は共重合体10.4gであつた。重合速度は共重合体1.1 kg/パラジウム1 g.hr.であつた。この共重合体は2.5dJ/gのLVNを有した。

#### 実施例21

一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体を実施例1の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) オートクレーブにはメタノールを150 mlでなく125 ml充填し、
- (b) エテン分圧が28.5バールとなり、プロペン分圧が18.5バールとなりかつ一酸化炭素分圧が9バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、さらに
- (c) 反応時間は2時間でなく10時間とした。

収量は三元重合体10.4gであつた。重合速度は三元重合体1.1 kg/パラジウム1 g.hr.であつた。

- (a) オートクレーブにはメタノールを150 mlでなく125 ml充填し、
- (b) 反応温度は85℃でなく75℃とし、
- (c) エテン分圧が40バールとなり、プロペン分圧が27バールとなりかつ一酸化炭素分圧が13バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、さらに
- (d) 反応時間は2時間でなく5時間とした。

収量は三元重合体14.6gであつた。重合速度は三元重合体3.1 kg/パラジウム1 g.hr.であつた。この三元重合体は1.4dJ/gのLVNを有した。

#### 実施例24

一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体を実施例1の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) 反応温度は85℃でなく75℃とし、
- (b) エテン分圧が16バールとなり、プロペン分圧

この三元重合体は0.9dJ/gのLVNを有した。  
実施例22

一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体を実施例1の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) エテン分圧が15バールとなり、プロペン分圧が10バールとなりかつ一酸化炭素分圧が31バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、さらに
- (b) 反応時間は2時間でなく5時間とした。

収量は三元重合体18.4gであつた。重合速度は三元重合体3.9 kg/パラジウム1 g.hr.であつた。この三元重合体は0.9dJ/gのLVNを有した。

#### 実施例23

一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体を実施例1の共重合体と実質的に同様に製造したが、ただし次の相違点を設けた：

- (a) エテン分圧が10バールとなりかつ一酸化炭素分圧が54バールとなるような量のエテンとプロペンと一酸化炭素とをオートクレーブ中に圧入し、さらに
- (c) 反応時間は2時間でなく7時間とした。

収量は三元重合体19.8gであつた。重合速度は三元重合体3.0 kg/パラジウム1 g.hr.であつた。この三元重合体は1.8dJ/gのLVNを有した。

実施例1～24のうち、実施例1～16は本発明による実施例である。これら実施例において、一酸化炭素/エテン共重合体と一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体とは40～80バールの範囲の全圧力かつ1～4のオレフィン/一酸化炭素分圧比にて製造した。

例17～24は本発明の範囲外であり、比較の目的で本明細書中に含ませた。これらの例においては、一酸化炭素/エテン共重合体と一酸化炭素/エテン/プロペン三元重合体とは1未満または4より

大きいオレフィン／一酸化炭素分圧比にて製造した。

$C^{13}$ -NMR分析を用いて、実施例1～4および7～20により製造した一酸化炭素／エテン共重合体は線状交互構造を有し、したがってこれらは式 $-(CO)-(C_2H_2)-$ の単位で構成されることが確認された。 $C^{13}$ -NMR分析を用いて、さらに実施例5、6および21～24により製造した一酸化炭素／エテン／プロペン三元重合体は線状構造を有し、したがってこれらは式

$-(CO)-(C_2H_2)-$ の単位と式

$-(CO)-(C_3H_6)-$ の単位とで構成され、

これらの単位が三元重合体内にランダム分布して存在することが確認された。

1～4のオレフィン／一酸化炭素分圧比における重合の実施が重合速度と分子量との両者に及ぼす好適な効果は、下表に示す結果を対比により明

らかに示される。効果は共重合体および三元重合体の両者の製造において見られ、さらに重合を75バールより高い圧力および75バールより低い圧力の重合を行なった際の両者で見られる。

これは、例えば本出願人によるヨーロッパ特許出願第246674号に示した実施例では高い全圧力（たとえば150バール）においてのみしかオレフィン／CO比が反応に対し影響を及ぼすことを示さないことから見て驚異的である。

表

実施例 No.	重合体種類	重 合 条 件			重 合 速 度 (重合体g/ パラジウムg.h.)	LVN. dI/g
		温 度 (℃)	全圧力 (バール)	オレフィン／CO 分 圧 比		
1	CO/C <sub>2</sub> =	85	40	2.5	10.2	1.5
17	CO/C <sub>2</sub> =	85	40	5.2	7.1	0.7
18	CO/C <sub>2</sub> =	85	40	0.5	2.1	1.2
2	CO/C <sub>2</sub> =	75	40	2.5	8.3	3.0
19	CO/C <sub>2</sub> =	75	40	5.2	6.2	1.5
20	CO/C <sub>2</sub> =	75	40	0.5	1.1	2.5
5	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	85	56	1.5	6.2	1.1
21	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	85	56	5.2	1.1	0.4
22	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	85	56	0.8	3.9	0.9
6	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	75	80	2.5	5.5	2.6
23	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	75	80	5.2	3.1	1.4
24	CO/C <sub>2</sub> = /C <sub>3</sub> =	75	80	0.5	3.0	1.8